

sich leicht als kristalline Verbindung aus 2,4,6-Tri-*tert*-butyl- $\lambda^3$ -phosphorin mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 70% Ausbeute erhalten und mit Nucleophilen und Elektrophilen umsetzen.

[8] K. Dimroth, H. Kaletsch, Pol. J. Chem., im Druck.

[9] M. F. Semmelhack, H. T. Hall, Jr., R. Farina, M. Yoshifuji, G. Clark, T. Bargar, K. Hirotsu, J. Clardy, J. Am. Chem. Soc. 101, 3535 (1979).

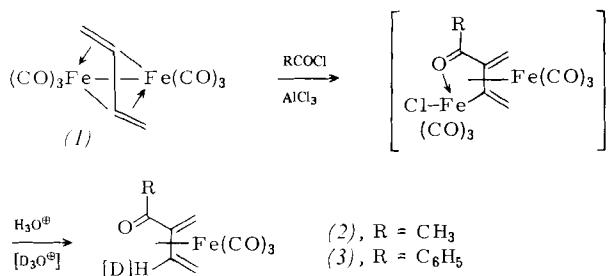
## 2-Acylbutadiene und deren Tricarbonyleisen-Komplexe aus Butatrien(hexacarbonyl)dieisen-Komplexen durch Friedel-Crafts-Acylierung<sup>\*\*</sup>

Von Michel Franck-Neumann, Daniel Martina und Francis Brion<sup>[a]</sup>

Butadien und einfache methylierte Butadiene werden als Tricarbonyleisen-Komplexe unter Friedel-Crafts-Bedingungen in 1-Stellung leicht acyliert<sup>[1]</sup>.

Offenkettige 1,3-Diene, die in 2-Stellung eine Acylgruppe tragen, sind dagegen schwieriger zugänglich<sup>[2]</sup>; weder 2-Acetyl- noch 2-Benzoylbutadien ist bekannt.

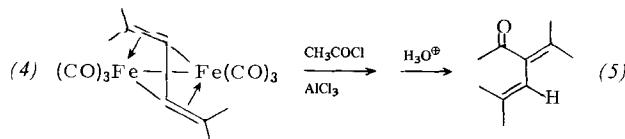
Wir beschreiben die Möglichkeit, 2-Acylbutadiene, die wir in anderem Zusammenhang benötigten<sup>[3]</sup>, durch eine mit der Friedel-Crafts-Acylierung verwandte Reaktion zu gewinnen. In 1,4-Position halogenierte 2-Butine geben mit Carbonyleisen-Verbindungen Komplexe<sup>[4a]</sup> der Stöchiometrie Butatrien- $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ , deren Röntgen-Strukturanalyse auf zwei Fe—C- $\sigma$ -Bindungen in 2- und 3-Stellung hinweist<sup>[4b]</sup>. Durch elektrophilen Angriff könnten hieraus 2-substituierte Butadiene entstehen. Tatsächlich bilden sich aus Butatrien(hexacarbonyl)dieisen (1)<sup>[5]</sup> und Acetyl- oder Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid direkt die 2-substituierten Butadieneisen-Komplexe (2) bzw. (3), die in 80 bzw. 45% Ausbeute als luftstabile Verbindungen isoliert wurden.



Der organische Ligand in (1) wird nicht nur acyliert, sondern auch hydriert. Dies geschieht mit größter Wahrscheinlichkeit bei der Aufarbeitung in stark saurem Medium über einen Insertionskomplex; ein derartiger Verlauf wird bei der Umsetzung von 2-Brom- oder 2,3-Dichlorbutadien mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  angenommen<sup>[6]</sup>. Dafür spricht auch, daß bei der Reaktion  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{RCOCl}$  im Überschuß verwendet werden müssen sowie die Tatsache, daß bei der Herstellung von (2) die Aufarbeitung mit  $\text{D}_2\text{O}$  zum 3-Deutero-Analogon von (2) führt.

Der Tetramethylbutatrien-Komplex (4)<sup>[7]</sup> reagiert mit Acetylchlorid und  $\text{AlCl}_3$  direkt zum freien 3-Acetyl-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (2-Acetyl-1,1,4,4-tetramethylbutadien) (5) (flüchtig, daher nur in 40% Ausbeute isoliert<sup>[8]</sup>),

da die für die Komplexerhaltung notwendige cisoide Anordnung hier nicht mehr möglich ist<sup>[9]</sup>.



Im Gegensatz dazu konnten wir bisher kein freies 2-Acetylbutadien isolieren. Bei Abspaltungsversuchen werden aus dem Komplex (2) das Dimer (6) als farblose Flüssigkeit in 75%<sup>[10]</sup> oder, in Gegenwart von Cyclopentadien, die Diels-Alder-Addukte (7), (8) und (9) in 95% Gesamtausbeute erhalten (siehe Tabelle 1).

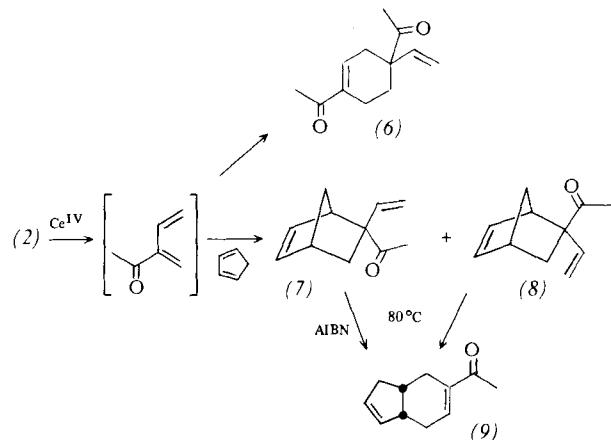


Tabelle 1. IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten der Verbindungen (6)–(9) [a].

(6): IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu = 1700, 1655 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 2.12$  (s, 3 H), 2.26 (s, 3 H), andere H als Multipletts zwischen 1.75 und 2.80 (6 H), 5.13 (dd,  $J = 1.3$  und 16.6 Hz, 1 H), 5.25 (dd,  $J = 1.3$  und 10.4 Hz, 1 H), 5.90 (dd,  $J = 10.4$  und 16.6 Hz, 1 H), 6.93 (m, 1 H)

(7) [b]:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.35$  (breites s, 2 H), 1.51 (dd,  $J = 3.5$  und 12 Hz, 1 H), 1.80 (s, 3 H), 2.17 (breites d,  $J = 12$  Hz, 1 H), 2.58 (m, 1 H), 2.80 (m, 1 H), 4.91 (d,  $J = 11$  Hz, 1 H), 4.97 (d,  $J = 17$  Hz, 1 H), 5.75 (dd,  $J = 11$  und 17 Hz, 1 H), 5.76–6.06 (m, 2 H)

(8): IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu = 1715$  ( $\text{C=O}$ ), 1645  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C=C}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.91$  (s, 3 H), 2.32 (dd,  $J = 4$  und 12 Hz, 1 H), 2.58 (m, 1 H), 3.10 (m, 1 H), 4.78 (d,  $J = 17$  Hz, 1 H), 4.86 (d,  $J = 11$  Hz, 1 H), 5.65 (dd,  $J = 11$  und 17 Hz, 1 H), andere H als Multipletts zwischen 0.95 und 1.50 (3 H) sowie 5.80 und 6.10 (2 H)

(9): IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu = 1675$  ( $\text{C=O}$ ), 1635  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C=C}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 2.31$  (s, 3 H), 5.64 (breites ABm, 2 H), 7.09 (breites t,  $J = 5$  Hz, 1 H), andere H als Multipletts zwischen 1.85 und 3.15 (8 H)

[a] Die Verbindungen (7), (8) und (9) entstanden im Verhältnis 2:3:5; sie konnten durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie über Silicagel Si 60 (5–15  $\mu$ ) mit Hexan/Ether (20:1) getrennt werden. [b] (7) weist im IR-Spektrum die gleichen charakteristischen Banden wie (8) auf.

Die beiden Norbornen-Derivate (7) und (8) lassen sich in das bicyclische Keton (9) umlagern, wobei (8) nur kurze Zeit (ca. 1 h) in Benzol auf 80°C erwärmt werden muß; (7) reagiert bei gleicher Temperatur langsamer (Halbwertszeit etwa 3 h) und nur in Gegenwart eines Radikalinitiators wie Azo-bis-isobutyronitril (AIBN).

Bei der erhöhten Reaktivität von 2-Acetylbutadien, die einerseits auf einer präferentiellen *s-cis*-Konfiguration<sup>[11a]</sup> und andererseits auf einem sehr radikophilen Charakter<sup>[11b]</sup> beruhen mag, ist es um so vorteilhafter, dieses Dien als stabilen Tricarbonyleisen-Komplex zur Verfügung zu haben.

### Arbeitsvorschrift

Zu einem Gemisch von 8.0 g (60 mmol) wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  und 8.8 g (110 mmol) Acetylchlorid in 120 mL

[\*] Prof. Dr. M. Franck-Neumann, Dr. D. Martina, Dr. F. Brion  
Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 687  
Institut de Chimie de l'Université  
1, rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (Aide DGRST n° 77-7-0760) unterstützt. Der BASF AG danken wir für Pentacarbonyleisen.

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird tropfenweise innerhalb von 15 min bei Raumtemperatur eine Lösung von 8.0 g (24 mmol) (1) in 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Danach wird noch 1 h gerührt. Das Gemisch wird bei 0 °C mit 100 mL Eiswasser versetzt. Nach zweimaligem Extrahieren mit jeweils 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden die organischen Extrakte über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abgezogen, der Rückstand über Silicagel (Merck Si 60) mit Hexan/Ether (9 : 1) chromatographiert; es werden 4.47 g (2) (79%) als gelb-oranges Öl isoliert. IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu = 2060$ , 1995, 1985 (CO);  $1690 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.23$  (d,  $J = 3.0 \text{ Hz}$ , 1 H), 0.57 (dd,  $J = 2.0$  und  $10.0 \text{ Hz}$ , 1 H), 2.06 (dd,  $J = 2.0$  und  $7.0 \text{ Hz}$ , 1 H), 2.35 (dd,  $J = 3.0$  und  $1.3 \text{ Hz}$ , 1 H), 2.47 (s, 3 H), 6.17 (breites dd,  $J = 7.0$  und  $10.0 \text{ Hz}$ , 1 H).

Eingegangen am 19. Januar 1981 [Z 862]

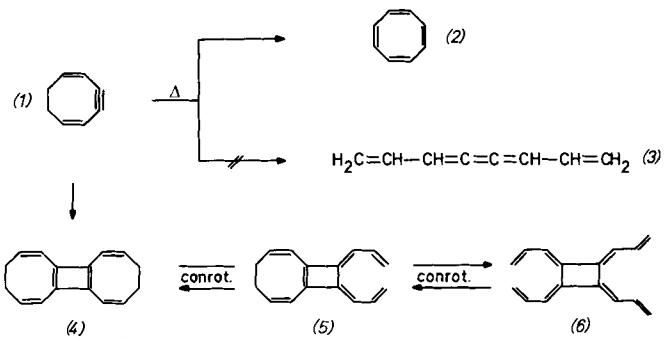
- [1] E. O. Greaves, G. R. Knox, P. L. Pauson, *Chem. Commun.* 1969, 1124; R. E. Graf, C. P. Lillya, *J. Organomet. Chem.* 166, 53 (1979).
- [2] Siehe z. B. R. Lantzsch, D. Arlt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1976, 1757.
- [3] M. Franck-Neumann, D. Martina, F. Brion, *Angew. Chem.* 90, 736 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 690 (1978).
- [4] a) K. K. Joshi, *J. Chem. Soc. A* 1966, 594; b) D. Bright, O. S. Mills, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 2465.
- [5] (1) wurde in Toluol bei 80 °C aus 1,4-Dibrom-2-butin und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (1 : 2.8) in 45% Ausbeute hergestellt (11%, aus 1,4-Dichlor-2-butin und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9\text{K}_2$  [4a]).
- [6] R. N. Greene, C. H. Depuy, T. E. Schroer, *J. Chem. Soc. C* 1971, 3115; S. M. Nelson, C. M. Regan, M. Sloan, *J. Organomet. Chem.* 96, 383 (1975).
- [7] (4) kann nach [4a] in 65% Ausbeute aus dem freien Cumulen und  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  gewonnen werden. Die Herstellung ist jedoch einfacher, wenn – analog zu der von (1) – 2,5-Dibrom-2,5-dimethyl-3-hexin mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  umgesetzt wird (45% Ausb.).
- [8] (5) wurde schon früher durch präparative Gaschromatographie aus dem Photolysegemisch von 4-Acetyl-5-isopropyl-3,3-dimethyl-3H-pyrazol isoliert: C. Dietrich-Buchecker, M. Franck-Neumann, *Tetrahedron* 33, 751 (1977).
- [9] So gibt z. B. 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (1,1,4,4-Tetramethyl-butadien) selbst mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  den Tricarbonyleisen-Komplex des 2,5-Dimethyl-1,3-hexadiens (1-Isopropyl-3-methyl-1,3-butadien): G. F. Emerson, J. E. Mahler, R. Kochhar, R. Pettit, *J. Org. Chem.* 29, 3620 (1964).
- [10] Der dem Diketon (6) entsprechende Diester ist bekannt, was die Identifizierung erleichterte: L. K. Snydes, L. Skattebøl, C. B. Chapleo, D. G. Leppard, K. L. Svanholm, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 58, 2061 (1975); J. M. McIntosh, R. A. Sieler, *J. Org. Chem.* 43, 4431 (1978).
- [11] a) Siehe z. B. A. J. P. Devaquet, R. E. Townshend, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 4068 (1976); b) H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, *Angew. Chem.* 91, 982 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 917 (1979).

## Untersuchung der Valenzisomerie Cyclobutadien – Bismethylenecyclobuten – [4]Radialen<sup>\*\*</sup>

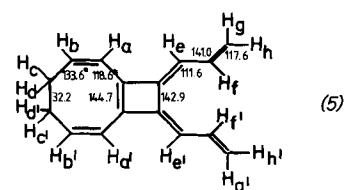
Von Herbert Meier, Toni Echter und Oswald Zimmer<sup>†</sup>

Die kurze Lebensdauer hoch gespannter cyclischer Alkine wird häufig durch Di-, Tri- und Oligomerisationen verursacht, wie sich z. B. bei Cyclohexin<sup>[1a]</sup> oder 1,2-Didehydrocyclooctatetraen<sup>[1b]</sup> zeigt.

Das von uns isolierte 1,5-Cyclooctadien-3-in (1)<sup>[2]</sup> isomerisiert bei höheren Temperaturen zu 1,3,5,7-Cyclooctatetraen (2). Bei Raumtemperatur ist hingegen – bei Vermeidung eines alkalischen Milieus – eine nahezu quantitative Dimerisierung zu dem Cyclobutadien (4) zu beobachten. Die Halbwertszeit von (1) in 0.3 M Lösung in Chloroform beträgt ca. 2 h. (4) kann sich stabilisieren durch conrotato-



rische elektrocyclische Ringöffnung zum Bicyclus (5), einem Bismethylenecyclobuten, oder sogar zum Monocyclus (6), einem [4]Radialen. Nach den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Gemisches der Dimere liegt im Gleichgewicht fast nur (5) vor. Anders als das farblose Edukt (1) ist (5) intensiv gelb.



Aus dem 400 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum<sup>[3]</sup> wird deutlich, daß sechs Sorten chemisch nicht-äquivalenter Protonen vorhanden sind. Bei tiefstem Feld ( $\delta = 6.84$ ) absorbieren die Protonen H<sub>f</sub> und H<sub>r</sub>. Durch Entkopplungsexperimente wurden als Kopplungspartner H<sub>e</sub>, H<sub>g</sub> und H<sub>h</sub> bzw. H<sub>e'</sub>, H<sub>g'</sub> und H<sub>h'</sub> ( $\delta = 5.90$ , 5.28 bzw. 5.17) identifiziert. Die Protonen am intakten Achtring bilden näherungsweise ein ABXX'-System. H<sub>a</sub> und H<sub>a'</sub> absorbieren als Dublett bei  $\delta = 6.27$  und H<sub>b</sub> und H<sub>b'</sub> als Multiplett bei  $\delta = 6.23$ . Die chemische Äquivalenz von H<sub>c</sub> und H<sub>c'</sub> sowie von H<sub>d</sub> und H<sub>d'</sub> ( $\delta = 2.34$ ) wird durch einen schon bei Raumtemperatur stattfindenden Umklappprozess hervorgerufen. Die acht  $^{13}\text{C-NMR}$ -Absorptionen von (5) ergeben unter off-resonance-Bedingungen zwei Singulets, vier Doublets und zwei Triplets. Anhand der bekannten  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von Bis(methylen)cyclobuten<sup>[4]</sup> haben wir die in der Formel angegebene Zuordnung getroffen.

Prinzipiell könnte (5) auch dadurch entstehen, daß die elektrocyclische Ringöffnung bereits bei (1) stattfindet, und das dabei gebildete 1,3,4,5,7-Octapentaen (3) mit (1) eine [2<sub>n</sub> + 2<sub>n</sub>]Cycloaddition eingeht. Dieser Weg ist auszuschließen, da die monomolekulare Reaktion (1) → (3) dann schon in der Gasphase bei der Herstellung von (1) zu beobachten sein müßte.

Hält man die Chloroformlösung von (5) einige Tage bei Raumtemperatur, werden im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale der Protonen H<sub>a</sub> und H<sub>b</sub> kleiner und die der Protonen des offenkettigen Teils größer. Das spricht für eine weitere Valenzisomerisierung zum Radialensystem (6). Hand in Hand damit geht eine Polymerisierung, die die Untersuchung dieses Prozesses erschwert.

*cis,cis*-1,3,5,7-Octatetraen cyclisiert sehr rasch und vollständig zu 1,3,5-Cyclooctatrien<sup>[5a]</sup>. An den Dimethylverbindungen konnten Huisgen et al.<sup>[5b]</sup> Gleichgewicht und Stereochemie ausführlich untersuchen. Dabei zeigte sich, daß bei Raumtemperatur die Cyclooctatriene im Gleichgewicht stark dominieren. Die niedrige Energiebarriere dieser [ $\pi_{8s}$ ]-Valenzisomerisierungen ist auch bei unserem Beispiel gegeben. Allerdings liegt hier wegen der energetisch ungünstigen Cyclobutadien-Struktur von (4) das Gleichgewicht auf der Seite von (5).

[†] Prof. Dr. H. Meier, Dipl.-Chem. T. Echter, Dipl.-Chem. O. Zimmer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.